

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1698

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl.⁵
C 30 B 29/36
23/00

識別記号 A
府内整理番号 7821-4G
9040-4G

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平4-161226

(22)出願日 平成4年(1992)6月19日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 古川 勝紀

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 田島 善光

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 鈴木 彰

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

(54)【発明の名称】 炭化珪素バルク単結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】 結晶性及び均質性に優れた炭化珪素単結晶を再現性良く得ることを目的とする。

【構成】 一種結晶を用いた昇華再結晶法により炭化珪素単結晶を成長させる際に、原料炭化珪素粉末に遷移金属の珪素化合物を添加することにより、成長とともに変化するSi蒸気圧を一定に保ち、Siの枯渇による成長の不均質性及び炭素に起因する欠陥等を防止し、バルク炭化珪素単結晶の結晶性及び均質性を向上させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 昇華再結晶法によって、種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させる炭化珪素バルク単結晶の製造方法において、炭化珪素粉末に遷移金属の珪素化合物を添加することを特徴とする炭化珪素バルク単結晶の製造方法。

【請求項2】 添加する遷移金属の珪素化合物の融点が1800～2500°Cである請求項1記載の炭化珪素バルク単結晶の製造方法。

【請求項3】 遷移金属の珪素化合物が、遷移金属の珪素合金である請求項1記載の炭化珪素バルク単結晶の製造方法。

【請求項4】 炭化珪素粉末に遷移金属の珪素化合物を添加する方法が、遷移金属、珪素及び炭化珪素粉末の混合物を熱処理することによる請求項1記載の炭化珪素バルク単結晶の製造方法。

【請求項5】 遷移金属の珪素化合物が、珪化バナジウム、珪化タングステン、珪化タントル、珪化モリブデン、珪化ニオブ、珪化レニウム及び珪化ジルコニウムからなる請求項3及び4記載の炭化珪素バルク単結晶の製造方法。

【請求項6】 遷移金属の珪素化合物を1種以上添加する請求項1記載の炭化珪素バルク単結晶の製造方法。

【請求項7】 炭化珪素粉末に対する遷移金属の珪素化合物の割合が1～10%である請求項1記載の炭化珪素バルク単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は炭化珪素バルク単結晶の製造方法に関する。さらに詳しくは昇華再結晶法を用いた炭化珪素バルク単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化珪素(SiC)は広い禁制帯幅(2.2～3.3eV)を有する半導体材料である。また、熱的、化学的かつ機械的に極めて安定であり、放射線損傷にも強いという優れた特徴を持っている。他方、珪素のような従来の半導体材料を用いた素子は、特に高温、高出力駆動、放射線照射等の苛酷な条件下ではその使用は困難である。炭化珪素を用いた半導体素子は、このような苛酷な条件下でも使用しうる半導体素子として広範な分野での応用が期待されている。

【0003】 しかしながら、大面積を有する高品質の炭化珪素単結晶を、工業的規模で安定に供給しうる結晶成長技術は、いまだ確立されていない。それゆえ、炭化珪素は、上述のような多くの利点及び可能性を有する半導体材料であるにもかかわらず、その実用化が阻まれている。従来、研究室の規模では、例えば昇華再結晶法(レーリー法)で炭化珪素単結晶を成長させ、半導体素子に利用可能なサイズの炭化珪素単結晶を得ていた。しかしながら、この方法では、得られた単結晶の面積が小さく、その寸法及び形状を高精度に制御することは困難である。また、炭化珪素が有する結晶多形及び不純物キャリヤ濃度の制御も容易ではない。

【0004】 また、化学的気相成長法(CVD法)を用いて珪素等の異種基板上にヘテロエピタキシャル成長させることにより立方晶の炭化珪素単結晶を成長させる方法がある。この方法では、大面積の単結晶は得られるが、基板との格子不整合が約20%もあること等により多くの欠陥を含む($\sim 10^7/cm^2$)炭化珪素単結晶しか成長できず、高品質の炭化珪素単結晶を得ることは容易ではない。

【0005】 これらの問題点を解決するために、種結晶を用いて昇華再結晶法を行う改良型レーリー法が提案されている(Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, J. Crystal Growth, 52(1981), pp. 146-150)。この方法を用いれば、結晶多形及び形状を制御しながら、炭化珪素単結晶を成長させることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 通常、種結晶を用いた昇華再結晶法では種結晶の温度、種結晶と原料との間の温度勾配、圧力を制御して、六方晶系(6H型、4H型)及び、菱面体晶系(15R型、21R型)の炭化珪素単結晶を成長させることができる。しかしながら、種結晶を用いた昇華再結晶法においては、成長に関与する分子種としてSi、Si₂C、SiC₂が挙げられるが、上記分子種の蒸気圧の違い及び成長温度が2000°C以上と高いことにより成長時間と共に上記分子種の割合が変化する。特にSiの枯渇が問題になり良質の炭化珪素単結晶が成長できなくなる。またこの問題を解決するために、改良型の昇華再結晶法において、原料の炭化珪素粉末に珪素粉末を添加して成長させる方法が提案されている(特開平第3-37195号)が、珪素の融点が約1400°Cであるのに対し成長温度が2000°C以上であるので、珪素添加の効果は成長開始時のみであり、均質な炭化珪素単結晶を製造することはできない。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、昇華再結晶法によって、種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させる炭化珪素バルク単結晶の製造方法において、炭化珪素粉末に遷移金属の珪素化合物を添加することを特徴とする炭化珪素バルク単結晶の製造方法が提供される。

【0008】 本発明に使用される炭化珪素粉末は、市販の研磨材等に用いられている炭化珪素粉末が使用できるが、遷移金属の珪素化合物及び遷移金属を含まない高純度の炭化珪素粉末が望ましい。次に添加する遷移金属の珪素化合物としては、融点が1800～2500°C、好ましくは1900～2400°Cである化合物を用いることができる。また遷移金属の珪素化合物を添加する方法としては、遷移金属の珪素化合物をそのまま用いる方法、もしくは遷移金属及び珪素を炭化珪素粉末に添加し

て、1700～2200°Cで熱処理することによる方法が挙げられる。このような遷移金属の珪素化合物として、例えば、珪化バナジウム、珪化タンクステン、珪化タンタル、珪化モリブデン、珪化ニオブ、珪化レニウム及び珪化ジルコニウム等が挙げられる。また炭化珪素粉末に対する遷移金属の珪素化合物の添加割合は1～10%、好ましくは2～6%である。添加量が1%以下では遷移金属の珪素化合物を添加した効果が現れず、10%以上では珪素過剰雰囲気になり良質な炭化珪素単結晶を成長させることができない。

【0009】本発明で用いられる種結晶の炭化珪素単結晶基板は公知の方法によって製造することができる。例えば炭化珪素研磨材を工業的に製造する過程で副次的に得られた単結晶を整形研磨し、さらに酸洗浄によって研磨傷を除去したものを用いることができる。本発明において炭化珪素バルク単結晶の製造する方法は昇華再結晶法によるが、その中でも改良型レーリー法によることが好ましい。図1に示した図は、改良型レーリー法によって炭化珪素単結晶を成長させる装置の一例である。図1に基づいて以下に本発明の製造方法を説明する。

【0010】まず黒鉛製るつぼ3の内部に、原料である遷移金属の珪素化合物を含む炭化珪素粉末を充填する。次に内面に種結晶である炭化珪素単結晶基板1が、取り付けられた蓋4で黒鉛製るつぼ3を閉じる。この黒鉛製るつぼ3を支持棒6によって石英管5の内部に設置し、黒鉛製るつぼ3を熱シールド7で被覆する。更に不活性ガス雰囲気中（例えばアルゴンガス）炭化珪素粉末2の温度を、遷移金属の珪素化合物の種類によっても変わるが、2100～2400°Cに設定し、種結晶の温度を2000～2500°Cに設定する。続いて10 Torr以下に減圧し、この状態で1～12時間維持することによって炭化珪素単結晶が得られる。

【0011】

【作用】本発明のバルク炭化珪素単結晶の製造方法は、種結晶を用いた昇華再結晶法によって炭化珪素の単結晶を成長させる工程を含み、原料となる炭化珪素粉末に高融点の遷移金属の珪素化合物を添加して成長させることによって良質のバルク炭化珪素単結晶成長が可能となる。このとき、添加する遷移金属の珪素化合物の種類及び原料となる炭化珪素粉末の温度を制御することによってSiの蒸気圧を制御することができ、更に成長と共に変化する成長に関与する分子種を一定に保ち成長させることにより、炭素に関する異物等の混入を防止できるので、良質のバルク炭化珪素単結晶を再現性良く形成することが可能となる。

【0012】

【実施例】

実施例1

図1を用いて説明する。まず、種結晶として、成長面方位が(0001)方向である六方晶型の6H型の炭化珪

素単結晶からなる基板1を用意した。そして、この基板1を黒鉛製るつぼ3の蓋4の内面に取り付けた。また、黒鉛製るつぼ3の内部には、原料2となる高純度の立方晶型の炭化珪素粉末を25g及び珪化タンクステン(WSi2；融点2160°C)を0.5g充填した。炭化珪素粉末としては、JIS粒度が#250のものを用いた。また珪化タンクステンの炭化珪素粉末に対する割合は2%である。

【0013】次いで原料を充填した黒鉛製るつぼ3を、種結晶を取り付けた蓋4で閉じ、黒鉛製の支持棒6により二重石英管5の内部に設置した。黒鉛製るつぼ3の周囲は黒鉛製フェルト7で被覆した。そして、雰囲気ガスとしてアルゴンガス(Ar)を、ステンレス製チャバー10の枝管9から二重石英管5の内部に流した。Arガスの流量は1リットル/分に設定した。次に、ワーカコイル8に高周波電流を流し、高周波電流を調節することで炭化珪素粉末2の温度が2300°C、種結晶の温度が2200°Cになるように調節した。続いて、Arガスの流量を調節するとともに、真空ポンプ13を用いて二重石英管5の内部を減圧した。この減圧を大気圧から10 Torrまで20分かけて徐々に行い、10 Torrの真空度で保持した。この状態で5時間保持することにより、約10mmの厚さの炭化珪素単結晶が成長した。

【0014】このようにして得られた炭化珪素単結晶をX線回折法、ラマン分光法により分析したところ、成長面方位が(0001)である六方晶型の6H型の炭化珪素単結晶が成長していることがわかった。成長速度は2mm/時であり、成長した結晶は種結晶上より成長最表面まで均一で欠陥も少なく、高品質の炭化珪素単結晶であることがわかった。

【0015】更に、上記と同条件で珪化タンタル(TaSi2；融点2200°C)又は珪化ジルコニウム(Zr2Si；融点2100°C)を添加して成長させた結果、同様の結晶性に優れた均質な炭化珪素単結晶が成長していることがわかった。

【0016】実施例2

図1を用いて説明する。まず、黒鉛製るつぼ3の内部に、原料2となる高純度の立方晶型の炭化珪素粉末を25g、珪素粉末を0.37g及びモリブデン粉末を0.63g充填した。炭化珪素粉末としては、JIS粒度が#1000のものを用いた。原料を充填した黒鉛製るつぼ3を、種結晶を取り付けていない蓋4で閉じ、黒鉛製の支持棒6により二重石英管5の内部に設置した。黒鉛製るつぼ3の周囲には黒鉛製フェルト7で被覆した。そして、雰囲気ガスとしてアルゴンガス(Ar)を、ステンレス製チャバー10の枝管9から二重石英管5の内部に流した。Arガスの流量は1リットル/分に設定した。次に、ワーカコイル8に高周波電流を流し、高周波電流を調節することで炭化珪素粉末2の温度が2100°C

0°Cになるように調節し、20分間保持した。この処理によってモリブデンと珪素が反応して珪化モリブデン(MoSi₂; 融点1950°C)が形成される。また珪化モリブデンの炭化珪素粉末に対する割合は4%である。

【0017】種結晶として、成長面方位が(0001)方向である六方晶型の4H型の炭化珪素単結晶からなる基板1を用意した。そして、この基板1を黒鉛製るつぼ3の蓋4の内面に取り付けた。次いで原料を充填した黒鉛製るつぼ3を、種結晶を取り付けた蓋4で閉じ、黒鉛製の支持棒6により二重石英管5の内部に設置した。黒鉛製るつぼ3の周囲には黒鉛製フェルト7で被覆した。そして、雰囲気ガスとしてアルゴンガス(Ar)を、ステンレス製チャンバー10の枝管9から二重石英管5の内部に流した。Arガスの流量は1リットル/分に設定した。次に、ワーカイル8に高周波電流を流し、高周波電流を調節することで炭化珪素粉末2の温度が2050°C、種結晶の温度が2100°Cになるように調節した。続いて、Arガスの流量を調節するとともに、真空ポンプ13を用いて二重石英管5の内部を減圧した。この減圧を大気圧から1Torrまで60分かけて徐々に行い、1Torrの真空中で保持した。この状態で5時間保持することにより、約5.5mmの厚さの炭化珪素単結晶が成長した。

【0018】このようにして得られた炭化珪素単結晶をX線回折法、ラマン分光法により分析したところ、成長面方位が(0001)である六方晶型の4H型の炭化珪素単結晶が成長していることがわかった。成長速度は1.1mm/時であり、成長した結晶は種結晶上より成長最表面まで均一で欠陥も少なく、高品質の炭化珪素単結晶であることがわかった。

【0019】実施例3

図1を用いて説明する。まず、種結晶として、成長面方位が(0001)方向である六方晶型の6H型の炭化珪素単結晶からなる基板1を用意した。そして、この基板1を黒鉛製るつぼ3の蓋4の内面に取り付けた。また、黒鉛製るつぼ3の内部には、原料2となる高純度の立方晶型の炭化珪素粉末を25g、珪化タンタル(TaSi₂; 融点2200°C)を0.5g及び珪化ニオブ(NbSi₂; 融点2160°C)を0.25g充填した。炭化珪素粉末としては、JIS粒度が#100のものを用了。珪化タンタルと珪化ニオブの炭化珪素粉末に対する割合はそれぞれ3%である。

【0020】次いで原料を充填した黒鉛製るつぼ3を、種結晶を取り付けた蓋4で閉じ、黒鉛製の支持棒6により二重石英管5の内部に設置した。黒鉛製るつぼ3の周囲は黒鉛製フェルト7で被覆した。そして、雰囲気ガスとしてアルゴンガス(Ar)を、ステンレス製チャンバー10の枝管9から二重石英管5の内部に流した。Arガスの流量は1リットル/分に設定した。次に、ワー-

クコイル8に高周波電流を流し、高周波電流を調節することで炭化珪素粉末2の温度が2100°C、種結晶の温度が2050°Cになるように調節した。続いて、Arガスの流量を調節するとともに、真空ポンプ13を用いて二重石英管5の内部を減圧した。この減圧を大気圧から35Torrまで60分かけて徐々に行い、35Torrの真空中で保持した。この状態で6時間保持することにより、約4.2mmの厚さの炭化珪素単結晶が成長した。

【0021】このようにして得られた炭化珪素単結晶をX線回折法、ラマン分光法により分析したところ、成長面方位が(0001)方向である六方晶型の6H型炭化珪素単結晶が成長していることがわかった。成長速度は0.7mm/時であり、成長した結晶は種結晶上より成長最表面まで均一で欠陥も少なく、高品質の炭化珪素単結晶であることがわかった。

【0022】比較例

遷移金属の珪素化合物を原料炭化珪素粉末に添加しないこと以外は、前記の実施例1と同様にして炭化珪素単結晶を成長させた。この炭化珪素単結晶は成長中に発生する炭素に関する穴構造や欠陥が多数観測され、結晶性に劣る結晶しか得られなかつた。

【0023】また、珪素を2%添加して炭化珪素単結晶を成長させた場合では、成長開始から約2mmまでは均質な単結晶が得られるが、成長とともに珪素の枯渇によって穴構造や欠陥が多数発生し、均質な単結晶が得られなくなつた。

【0024】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、種結晶を用いた昇華再結晶法により、良質の炭化珪素単結晶、特にバルク炭化珪素単結晶を再現性及び均質性もよく成長させることができる。このような炭化珪素単結晶を成長用基板として用い、気相エピタキシャル成長法により、この基板上に炭化珪素単結晶を成長させれば、電気的特性に優れた青色発光素子及び炭化珪素半導体装置（例えば、電界効果トランジスタ(FET)、相補性モス集積回路(C-MOS)、及び各種パワー素子等）を制作することができる。しかも、上記のような炭化珪素単結晶を再現性良く得られるので、電気的特性に優れた上記の各種炭化珪素半導体装置を、工業的規模で歩留り良く生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法に用いられる結晶成長装置の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 炭化珪素単結晶基板
- 2 遷移金属の珪素化合物を含む炭化珪素粉末
- 3 黒鉛性るつぼ
- 4 黒鉛性るつぼ蓋
- 5 石英管

- 6 支持棒
- 7 热シールド
- 8 ワークコイル
- 9 枝管

- 10 チャンバー
- 11 枝管
- 12 チャンバー
- 13 真空ポンプ

【図1】

